

WATER-BASED CHIPPING-RESISTANT COATING COMPOSITION

Publication number: JP7003188

Publication date: 1995-01-06

Inventor: AIZAWA YUKIHIKO; HIRUMA SHINJI; SHIOZAKI NORIYASU; HARADA YOSHINOBU

Applicant: CEMEDINE CO LTD

Classification:

- international: *C09D5/00; C09D5/02; C09D7/12; C09D121/00; C09D121/02; C09D201/00; C09D5/00; C09D5/02; C09D7/12; C09D121/00; C09D201/00; (IPC1-7): C09D5/00; C09D5/02; C09D7/12; C09D121/02; C09D201/00*

- european:

Application number: JP19930147530 19930618

Priority number(s): JP19930147530 19930618

Report a data error here

Abstract of JP7003188

PURPOSE:To prevent the occurrence of blistering by compounding specific amounts of a water-based emulsion and/or synthetic rubber latex, an inorg. filler, org. polymer particles, and a plasticizer as essential components. **CONSTITUTION:**The compsn. is obtd. by dispersing 20-300 pts.wt. inorg. filler having a particle diameter of 0.5-150µm (e.g. talc or silica) together with a thickening agent, an antifoaming agent, a dispersant, etc., in 100 pts.wt. emulsion component comprising a water-based emulsion (e.g. a styrene-butadiene latex or a self-emulsifiable polyurethane) and/or a synthetic rubber latex by stirring with a mixer for a specified time, dispersing, in the emulsion, 5-200 pts.wt. org. polymer particles (e.g. polyamide resin particles) having an average particle diameter of 0.1-150µm and an m.p. of 70-140 deg.C and 10-100 pts.wt. plasticizer (e.g. a dioctyl adipate emulsion having a solid content of 30-65wt.% or cyclohexyl phthalate having an average particle diameter of 0.1-150µm), and defoaming the resulting emulsion in a vacuum. The compsn. is applied, dried, and thermally cured to provide a tough coating film free from blistering.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-3188

(43) 公開日 平成7年(1995)1月6日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D	5/00	P S D		
	5/02	P P U		
	7/12	P S M		
	121/02	P G P		
	201/00	P D C		
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)				

(21) 出願番号	特願平5-147530	(71) 出願人	000108111 セメダイン株式会社 東京都品川区東五反田4丁目5番9号
(22) 出願日	平成5年(1993)6月18日	(72) 発明者	相澤 幸彦 東京都品川区東五反田4丁目5番9号 セ メダイン株式会社内
		(72) 発明者	蛭間 信次 東京都品川区東五反田4丁目5番9号 セ メダイン株式会社内
		(72) 発明者	塩崎 範康 東京都品川区東五反田4丁目5番9号 セ メダイン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 石原 聖二
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 水性耐チップング塗料用組成物

(57) 【要約】

【目的】 厚塗りに優れるのみならず、自動車鋼板に対する密着性が著しく向上するとともに強靱性に優れた塗膜を与え、結果として耐チップング性の驚異的な向上がもたらされるようにした水性耐チップング塗料用組成物を提供する。

【構成】 水性樹脂エマルジョン及び／又は合成ゴムラテックス (A) と、無機充填材 (B) と、有機高分子系粉末 (C) と、可塑剤 (D) とを必須成分とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性樹脂エマルジョン及び/又は合成ゴムラテックス(A)と、無機充填剤(B)と、有機高分子系粉末(C)と、可塑剤(D)とを必須成分とすることを特徴とする水性耐チップング塗料用組成物。

【請求項2】 上記(A)成分100重量部に、(B)成分20~300重量部と、(C)成分5~200重量部と、(D)成分10~100重量部とを配合せしめてなることを特徴とする請求項1記載の水性耐チップング塗料用組成物。

【請求項3】 上記有機高分子系粉末(A)の平均粒子径が0.1 μ m~150 μ mで融点が70℃~140℃であることを特徴とする請求項1又は2記載の水性耐チップング塗料用組成物。

【請求項4】 上記可塑剤(D)が固形分30重量%~65重量%の水性エマルジョンであることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項記載の水性耐チップング塗料用組成物。

【請求項5】 上記可塑剤(D)が平均粒子径0.1 μ m~150 μ mの微粉末状であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項記載の水性耐チップング塗料用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車用、特に自動車下回り用として好適の用いられる水性耐チップング塗料用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車の普及と自動車産業の発展に伴って、自動車の使用済の廃棄車輻は国内では年間500万台を越え、これらの処分、および再利用問題は地球環境問題に対する社会的関心の高まりもあって重要性が増している。

【0003】廃棄処理方式の75%は現在シュレッダー方式により屑鉄にされ、製鋼、鋳造用の原料とされている。又、鉄鋼生産の原料の1/3が鉄屑で占められているため、鉄屑原料に付着している各種高分子化学物質の燃焼時の発生ガスが問題になっている。

【0004】自動車の床裏、タイヤハウス等には走行中の飛び石による損傷や気象条件による腐食から車輻外板部を保護する為、耐チップング塗料が塗装されている。自動車用耐チップング塗料としては従来から塩化ビニル系プラスチック塗料が使用され、その使用量は自動車1台あたり5Kgから20Kg位にのぼっていた。

【0005】上記廃棄処理方式のうち、プレス方式やシャリング処理方式では製鉄用原料として用いた場合、特に二次公害としてHCl、SOx、NOxなどの発生があり、特にヨーロッパなどでは酸性雨の原因のひとつとして問題視されている。

【0006】しかも塩化ビニル系プラスチック塗料は高

温焼き付け時の塗膜の劣化、可塑剤の移行や揮散による耐久性の低下、廃棄物処理などの問題があり、塩化ビニル系以外の材料による検討が行われている。これらの背景をもとに各種の素材を用いた耐チップング性塗料が提案されてきた。とりわけ水系の耐チップング塗料の検討は安全衛生性の面からも進められている。

【0007】これらの水系耐チップング塗料は比較的薄膜で高物性の塗膜を得ることが容易である反面、水分を揮散させて使用する為、急激な高温焼き付け時に塗膜のフクレ(プリスター)、亀裂の発生が生じ易いという欠点があった。特に床裏の合わせ目、エッジ部、板金の重ね合せ部では塗膜の膜厚が2mm~3mmとなる為、なお更この耐プリスター性がおこり易い問題が解決できなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は従来技術の有所する上記の問題点を克服するため、鋭意研究した結果、水分散性樹脂に無機充填剤を配合した系に有機高分子系粉末を配合し、更に併せて可塑剤を有機高分子系粉末とともに併用配合することによって乾燥性の格段に優れ、電着塗装板に対して良好な耐チップング性を示す耐チップング塗料が得られることを見出し、本発明を完成したものである。

【0009】本発明の目的は耐チップング塗料用として耐チップング性をはじめ各種物性に優れ、金属及び電着塗装板への接着性が良好であるばかりでなく、乾燥性に格段に優れる為、乾燥エネルギーを大巾に節約でき、かつ、乾燥時にフクレ、亀裂がおこりにくい水性耐チップング塗料用組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の水性耐チップング塗料用組成物においては、水性樹脂エマルジョン及び/又は合成ゴムラテックス(A)と、無機充填剤(B)と、有機高分子系粉末(C)と、可塑剤(D)とを必須成分とする。

【0011】上記(A)成分100重量部に、(B)成分20~300重量部と、(C)成分5~200重量部と、(D)成分10~100重量部とを配合せしめるのが好適である。

【0012】上記有機高分子系粉末(A)の性状としては、その平均粒子径が0.1 μ m~150 μ mで、融点が70℃~140℃であるものが好適に使用される。

【0013】上記可塑剤(D)は、固形分30重量%~65重量%の水性エマルジョンが好適である。

【0014】上記可塑剤(D)は、その平均粒子径0.1 μ m~150 μ mの微粉末状のものが好適である。

【0015】本発明で使用される水分散性樹脂、即ち水性樹脂エマルジョン及び/又は合成ゴムラテックス(A)としては特別の限定はないが、石はねによる傷つき防止のためゴム弾性を有するポリマーが好ましく、ス

チレンーブタジエン共重合体ラテックスと自己乳化性ポリウレタンなどが好ましい。またこれらの水分散性樹脂、即ち水性樹脂エマルジョン及び合成ゴムラテックスは、それぞれ単独で、あるいは二種以上を混合して使用することができる。

【0016】本発明で用いられるスチレンーブタジエン共重合体ラテックスは、従来からよく知られている方法により製造されたものを用いればよい。

【0017】本発明で使用される有機高分子系粉末としては、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-12、ナイロン-11などの単独又はそれらの共重合体などいわゆるポリアミド系高分子粉末；ポリエチレン、ポリプロピレンなどの単独の又はエチレンと酢酸ビニルなどの共重合体、エチレンとプロピレンとマレイン酸などの三元共重合体などいわゆるポリオレフィン系高分子粉末；スチレンーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、ポリクロロブレンなどの合成ゴム系粉末；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレートなどのメタクリル酸エステルの共重合体、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどのアクリル酸エステルの共重合体或いはそれらの単独重合体などいわゆるアクリル系高分子粉末；スチレンとスチレンとメチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、アクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレートなどの共重合体などいわゆるスチレン系及びスチレンーアクリル系の高分子粉末；ポリエステル系樹脂、シリコン系樹脂などの粉末で使用できる。

【0018】それらの有機高分子系粉末はそれぞれ単独、あるいは二種以上を混合して使用することができるが平均粒子径が0.1 μ m～150 μ mで融点が70℃～140℃のものが好ましい。有機高分子系粉末の平均粒子径が0.1 μ m未満であると塗料の乾燥性が低下するだけでなく、粘度が上昇する為、作業性が悪くなる。又、平均粒子径が150 μ m以上になるとエアレスプレーで塗布する際、スプレーガンのノズルチップの目詰まりをおこすので使用できない。

【0019】融点が70℃以下では有機高分子系粉末自身のブロッキングを起こし易いので原材料として使用しづらいし、塗料の乾燥性向上効果が十分みられない。融点が140℃以上であると乾燥炉で加熱乾燥する際に溶融して塗料中のベースポリマーと相溶しない半相溶状態で一体化することができるのでプリスターが発生しやすく、又基材が乾燥炉から出て常温に逆戻る際に亀裂が発生しやすくなる。

【0020】本発明で使用される可塑剤としては通常一般的に使用される可塑剤を適当な乳化剤を用いて乳化した可塑剤エマルジョン及び／又は常温で微粉末状で平均粒子径0.1 μ m～150 μ mのものを塗料中に直接分散させて使用することができる。乳化剤を用いて後、乳

化した可塑剤エマルジョンは固形分30重量%～65重量%、好ましくは40重量%～65重量%のものが使用される。

【0021】エマルジョン化される可塑剤としてはジメチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなどのフタル酸エステル系、ジオクチルアジベート、ジイソブチルアジベート、ジオクチルセバケートなどの脂肪酸エステル系、ポリエステル系、エポキシ化エステル系、トリメチルフوسفフェート、トリエチルフوسفフェート、トリオクチルフوسفフェートなどの正脂肪酸エステル系、など通常一般的に使用される可塑剤が使用でき、高沸点溶剤なども使用できる。

【0022】又、可塑剤としては上記の乳化可塑剤エマルジョンの他にジシクロヘキシルフタレートなどのような微粉末状の可塑剤を水性塗料中に直接添加分散して使用できる。微粉末状可塑剤の平均粒子径は0.1 μ m～150 μ m、好ましくは0.1～30 μ mのものが使用でき、又、好ましくは融点が50～80℃のものが使用される。平均粒子径が0.1 μ mであると水性塗料の粘度が上がって作業性が悪いし、150 μ m以上ではスプレーの際にスプレーガンのノズルチップをつまらせ易くなり使用できない。

【0023】本発明で使用する無機充填剤としては、従来用いられているものと同様のものを用いることができる。例えば炭酸カルシウム、クレー、タルク、シリカ、アルミナ、マイカ、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、ガラスフレークなどの微粉末、アスベスト、セピオライト、ロックウール、ガラスウール等の繊維状充填剤、シリカバルーン、ガラスバルーン、樹脂バルーン等の微小中空充填剤などを用いることができる。

【0024】上記の充填剤は適宜に一種又は二種以上混合して用いることができる。これらの無機充填剤の粒子径は特に制限されないが0.5～150 μ mが好ましく、より好ましくは0.5～50 μ mである。

【0025】無機充填剤の配合量としてはエマルジョン又はラテックスに対して20～300重量部が好ましい。

【0026】以上の構成成分の他に塗料を構成する材料として従来から知られているように、粘度を調整するための増粘剤や分散剤、消泡剤、着色剤、凍結融解安定剤、防錆顔料、少量の有機溶剤、などを適宜配合することもできる。

【0027】

【発明の効果】本発明の水性耐チップング塗料用組成物は、自動車下回りの耐チップング塗料として使用した場合、フクレ（プリスター）、亀裂のない高厚膜性のみならず、素地との付着性に優れた強靱な塗膜が得られ、自動車下回りの耐チップング塗料として好適である。

【0028】

【実施例】以下、本発明について、実施例、比較例をあ

げて具体的に説明する。本発明はその主旨をこえない限りこれらの実施例に限定されるものではない。なお、これらの例中の部及び％は特に断りのない限り重量基準である。

〔0029〕実施例 1～4 及び比較例 1～3

表 1 に示した配合処方にしたがって水性樹脂エマルジョン又はラテックスにタルク（日本タルク社製、商品名：タルク青）、炭酸カルシウム（白石カルシウム社製、商

＊品名：ホワイトン S B）及び着色剤として F T-サーマル（旭サーマル社製）、消泡剤としてノブコ N X Z（サンノブコ社製）をダルトン型ミキサーにて均一に 20 分間攪拌分散し、次に有機高分子粉末及び可塑剤を添加し、更に 15 分間攪拌分散し、5 分間真空脱泡を行って水性耐チップング塗料を得た。

〔0030〕

〔表 1〕

	実 施 例				比 較 例		
	1	2	3	4	1	2	3
S B R ラテックス＊ ¹	200	200	100	—	200	200	100
ウレタンエマルジョン＊ ²	—	—	100	200	—	—	100
タルク	100	100	100	100	100	100	100
炭酸カルシウム	100	100	100	100	100	100	100
F T-サーマル	2	2	2	2	2	2	2
ノブコ N X Z	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
スチレン-アクリル樹脂粉末＊ ³	30	—	—	50	—	30	—
ポリアミド樹脂粉末＊ ⁴	—	30	—	—	—	—	—
アクリル樹脂粉末＊ ⁵	—	—	50	—	—	—	—
D O A エマルジョン＊ ⁶	40	—	80	—	—	—	—
粉末可塑剤＊ ⁷	—	60	—	100	—	—	80
配合物粘度 (Pa・s)	1.5	3.6	1.2	4.5	2.1	2.4	3.0

〔0031〕注

＊1）S B R ラテックス：中スチレン含有量、固形分 5 %

＊2）ウレタンエマルジョン：無黄変型ポリウレタン、固形分 4.5 %

＊3）スチレン-アクリル樹脂粉末：平均粒径 0.7 μm、Tg：100-120℃

＊4）ポリアミド樹脂粉末：平均粒径 80 μm 以下、融点 120℃

＊5）アクリル樹脂粉末：平均粒径 65-85 μm、Tg：91-118℃

＊6）D O A（ジオクチルアジベート）エマルジョン：固形分 40 %

＊7）粉末可塑剤：融点 64℃

【0032】試験例1

得られた組成物に関し表2に示した試験項目についてJASO-M-306-88(社団法人自動車技術会、昭和63年3月30日改正、自動車規格、アンダーボディーコーティング、130℃20分焼き付け)に従って試験し、いずれの試験項目についても表2に示したごとく*

*良好な結果を示し、得られた組成物が耐チップング性塗料として良好な物性を示すものであることが確認できた。

【0033】

【表2】

試 験 項 目	実 施 例				比 較 例		
	1	2	3	4	1	2	3
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○
作業性	○	○	○	○	○	○	○
伸び率(%)	160	140	145	180	210	95	250
引張強度(MPa)	6.0	8.2	7.5	6.9	7.1	8.0	5.4
低温付着性	○	○	○	○	○	○	○
耐摩耗性B法(kg)							
1000μm	90	116	75	77	120	95	65
400μm	30	32	28	31	42	38	23

【0034】各実施例及び各比較例で調整した組成物を10cm×5cm×0.8mm厚さの電着塗装板上に膜厚をそれぞれ所定の厚みとなるよう均一に塗布し、室温にて10分間放置した後、直ちに130℃の熱風循環式恒温槽に投入する。130℃20分後、試験片をとり出し塗料面に発泡によるフクレ(プリスター)や亀裂がな

いかについて硬化塗膜の外観を観察する。その結果は表3の通り、実施例1〜4で調整した組成物はフクレや亀裂がみられず平滑で均一、強靱な塗膜がえられた。

【0035】

【表3】

壁 布 厚 (mm dry)	実 施 例				比 較 例		
	1	2	3	4	1	2	3
0.5	○	○	○	○	○	○	○
1.0	○	○	○	○	×	○	△
1.5	○	○	○	○	×	×	×

〔0036〕表3における外観観察の評価表示は次の通りである。

*△：わずかにフクレ、亀裂がおとる

×：フクレ、亀裂が著しい

○：フクレ、亀裂なし

*

フロントページの続き

(72)発明者 原田 芳信

東京都品川区東五反田4丁目5番9号 セ
メダイン株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-003188

(43)Date of publication of application : 06.01.1995

(51)Int.Cl.

C09D 5/00
C09D 5/02
C09D 7/12
C09D121/02
C09D201/00

(21)Application number : 05-147530

(71)Applicant : CEMEDINE CO LTD

(22)Date of filing : 18.06.1993

(72)Inventor : AIZAWA YUKIHIKO
HIRUMA SHINJI
SHIOZAKI NORIYASU
HARADA YOSHINOBU

(54) WATER-BASED CHIPPING-RESISTANT COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the occurrence of blistering by compounding specific amounts of a water-based emulsion and/or synthetic rubber latex, an inorg. filler, org. polymer particles, and a plasticizer as essential components.

CONSTITUTION: The compsn, is obtd. by dispersing 20-300 pts.wt. inorg. filler having a particle diameter of 0.5-150 μ m (e.g. talc or silica) together with a thickening agent, an antifoaming agent, a dispersant, etc., in 100 pts.wt. emulsion component comprising a water-based emulsion (e.g. a styrene-butadiene latex or a self-emulsifiable polyurethane) and/or a synthetic rubber latex by stirring with a mixer for a specified time, dispersing, in the emulsion, 5-200 pts.wt. org. polymer particles (e.g. polyamide resin particles) having an average particle diameter of 0.1-150 μ m and an m.p. of 70-140° C and 10-100 pts.wt. plasticizer (e.g. a dioctyl adipate emulsion having a solid content of 30-65wt.% or cyclohexyl phthalate having an average particle diameter of 0.1-150 μ m), and defoaming the resulting emulsion in a vacuum. The compsn. is applied, dried, and thermally cured to provide a tough coating film free from blistering.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.04.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The constituent for chipping-proof [aquosity] coatings characterized by using an aquosity resin emulsion and/or synthetic rubber latex (A), and organic giant-molecule system powder (C) and a plasticizer (D) as an indispensable component, [an inorganic bulking agent (B), and]

[Claim 2] The constituent for chipping-proof [aquosity] coatings according to claim 1 characterized by making it come to blend the (B) component 20 - the 300 weight sections, the (C) component 5 - the 200 weight sections, and the (D) component 10 - the 100 weight sections with the component 100 weight section (above-mentioned [A]).

[Claim 3] The constituent for chipping-proof [aquosity] coatings according to claim 1 or 2 with which mean particle diameter of the above-mentioned organic macromolecule system powder (A) is characterized by the melting point being 70 degrees C - 140 degrees C by 0.1 micrometers - 150 micrometers.

[Claim 4] The constituent for chipping-proof [aquosity] coatings of claims 1-3 characterized by the above-mentioned plasticizer (D) being the aquosity emulsion of 30 % of the weight - 65 % of the weight of solid content given in any 1 term.

[Claim 5] The constituent for chipping-proof [aquosity] coatings of claims 1-4 characterized by having the shape of impalpable powder whose above-mentioned plasticizer (D) is the mean particle diameter of 0.1 micrometers - 150 micrometers given in any 1 term.

[Translation done.]

C=DDOA (dioctyl adipate) emulsion solid content 40%+7 powder plasticizer melting point of 64 degrees C [0032] the trial item shown in Table 2 about the constituent obtained example of trial 1 — JASO-M-208-88 (Society of Automotive Engineers of Japan —) March 20, Showe 60 amendment, automobile specification, undercoat body coating. It followed for burning 130 degrees C for 20 minutes, and examined, and as which trial item was also shown in Table 2, the good result was shown and it has checked that the obtained constituent was what shown physical properties good as a chipping-proof nature coating.

[0033]

[Table 2]

試 験 項 目	実 験 例				比 較 例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○
耐食性	○	○	○	○	○	○	○	○
伸び率 (%)	180	140	145	180	210	55	250	
伸張強度 (MPa)	6.0	8.2	7.5	6.5	7.1	8.0	5.4	
断面収縮率	○	○	○	○	○	○	○	○
断面収縮率 (%)								
1000 μm	90	110	75	77	120	55	65	
400 μm	30	32	28	31	42	38	23	

[0034] Immediately after it applies to homogeneity the constituent adjusted in each example and each example of a comparison so that it may become predetermined thickness about thickness, respectively on the electrocoating plate of 100μm±0.5mm thickness, and leaving it for 10 minutes at a room temperature, it applies to a 130-degree C hot blast circuit system thermostat. The appearance of a hardening paint film is observed after [of 130 degree C] 20 minutes about whether a test piece is taken out and there are any blistering (blister) and crack by foaming in a coating side. Neither blistering nor a crack was seen, but the constituent which adjusted the result in the examples 1-4 as Table 3 was smooth, and homogeneity and a tough paint film were obtained

[0035]

[Table 3]

試 験 項 目 (= 試 験 例)	実 験 例				比 較 例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
0.5	○	○	○	○	○	○	○	○
1.0	○	○	○	○	×	○	△	
1.5	○	○	○	○	×	×	×	

[0036] The evaluation display of the appearance observation in Table 3 is as follows.

○ — blistering and crack-less × — blistering, x blistering which a crack starts, and a crack are slightly remarkable

[Transition done.]